

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PTO 01-1638

Germany
0 747 409

THERMOPLASTIC POLYURETHANE ELASTOMERS
[Thermoplastische Polyurethan-Elastomere]

Dr. Stephan Kirchmeyer et al

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
Washington, D.C. March 2001

Translated by: Schreiber Translations, Inc.

<u>Country</u>	:	Europe
<u>Document No.</u>	:	EP 0 747 4090 A1
<u>Document Type</u>	:	Patent Application
<u>Language</u>	:	German
<u>Inventor</u>	:	Dr. Stephan Kirchmeyer, Dr. Hanns-Peter Müller, Martin Ullrich, Ulrich Liesenfelder.
<u>Applicant</u>	:	BAYER AG
<u>IPC</u>	:	C 08 G 18/08;C 08 G 18/65
<u>Application Date</u>	:	May 28, 1996
<u>Publication Date</u>	:	December 11, 1996
<u>Foreign Language Title</u>	:	Thermoplastische Polyurethan-Elastomere.
<u>English Language Title</u>	:	THERMOPLASTIC POLYURETHANE ELASTOMERS

This invention relates to thermal polyurethane elastomers, a process for their production, and their use.

Thermoplastic polyurethanes are important because they have good elastomer properties and can be processed easily in thermal plastic ways. By means of a suitable selection of components, one can achieve a wide range of varied mechanical properties. An overview of thermal plastic polyurethanes, their properties and uses, can be found, for instance, in Kunststoffe [Plastics] 68 (1978), page 819-825, Kautschuk, Gummi Kunststoffe [Caouchouc, rubber, plastics] 35 (1982) page 569-584 and G. Becker, D. Braun Kunststoff-Handbuch [Plastics Handbook], Volume 7, "polyurethanes," Munich, Vienna, Carl Hanser Verlag 1983. An overview on production methods can also be found in Plastverarbeiter [insert Plastics Processor], 40 (1989).

Thermal plastic polyurethanes are built up from mostly linear polyoles, such as polyester or polyetherpolyoles, organic diisocyanates and short-chain, mostly difunctional alcohols (chain extenders). They can be made continually or discontinuously. The best known production methods are the band method and the extruder method.

In the band method, the initial materials are dosed into a

¹Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text.

mixing head and, in the still low-viscous state, they are mixed intensively with each other for a very short time. Then the reaction mass is applied to a rotating steel or plastic band [belt] upon which the mixture reacts with supply of heat and becomes solidified (GB-PS 1 057 018; DE-OS 3 224 324).

In the extruder method, the initial materials are dosed together into a worm-gear reactor, where they are polyadded and then converted into a uniform granular material form (US-PS 3 642 964; DE-PS 2 302 564; DE-PS 2 549 371; DE-OS 3 230 009; EP-OS 0 031 142).

The advantage of the belt method resides in the short mixing time of the initial materials and the subsequent, non-shearing and, therefore, undisturbed reaction. The resultant polyurethanes have a very good phase segregation and are particularly suitable as foils. The advantage of the belt method resides in the expensive work-up of the polymer plates or strands that are obtained according to this method in a primary fashion. These plates or strands do not have a uniform polymer structure and must subsequently be crushed to form a homogenous granular substance, after which they are extruded again.

On the other hand, the extruder method is simple and low-cost; but the initial materials are mixed only in the extruder under conditions where a polyaddition already occurs. As a result, in certain places of the extruder, there are high

concentrations of a component and there are undesirable and uncontrollable side reactions. Besides, the polyurethanes are heavily sheared throughout the entire production time. As a result of these factors, the phase segregation, that takes place during polyaddition, is severely disturbed and the resultant polyurethanes are of only little use for certain purposes, for instance, for making foils.

EP-A 0 554 718 and EP-A 0 554 719 propose improving the extruder method in the following fashion: the initial materials are combined in a nozzle and are mixed prior to entry into the extruder. The main portion of the polyaddition reaction, here again, takes place in the extruder, so that the thermoplastic polyurethane is heavily sheared during production and therefore damaged.

In other words, there continues to be great interest in thermoplastic polyurethanes with improved properties, as well as methods that avoid the above mentioned disadvantages, so that polyurethanes can be controlled and can be made with certain specifically selected properties.

It has been found that - to get thermoplastic polyurethanes with improved properties- the isocyanate must be mixed with the component, that is reactive with respect to isocyanate, in a static mixer, under conditions under which a reaction does not as yet occur between the two components, while, afterward, one must

completely mix them in a second static mixer.

As a result of this procedure, one can get homogenous thermoplastic polyurethanes with properties that are greatly improved compared to the known methods.

That was not to be expected.

The object of the invention is a process for the production of thermoplastic polyurethane elastomers, where the following takes place: one or several isocyanates (A), preferably organic diisocyanates, and a mixture (B) displaying zerewitinoff-active hydrogen atoms consisting of

1. 1 to 85% by equivalent, preferably 5 to 70% by equivalent (related to the isocyanate groups in (A)) of one or several compounds with an average of at least 1.8 zerewitinoff-active hydrogen atoms and a molecular weight of 400 to 1,000,
 2. 15 to 99% by equivalent, preferably 30 to 95% by equivalent (related to the isocyanate groups in (A)) of one or several chain extender agents with an average of at least one zerewitinoff-active hydrogen atoms and a molecular weight of 62 to 400, as well as possibly
- 0 to 20% by weight (related to the total quantity of thermoplastic polyurethane elastomers) of additional customary accessory agents or additives (C) are homogeneously mixed in a static mixer under conditions where there is no reaction between (A) and (B), after which the mixture is supplied to a second

static mixer, in which (A) and (B) react with each other. /3

The resultant thermoplastic polyurethane elastomers are also an object of the invention.

The object of the invention also includes the use of the thermoplastic polyurethane elastomers in making molds (for example, by means of dead-mold casting, press casting, and injection mold casting), such as plates, containers, equipment parts, housings, rollers, gears, machine and vehicle parts, rolls, elastic covers, blown foil and flat foil, casings, hoses, catheters, seals, section pieces, bearing shells, threads, filaments, and fibers.

As isocyanates (A), one can use aliphatic, cycloaliphatic, araliphatic, aromatic and heterocyclic polyisocyanates or any mixtures of these polyisocyanates (see HOUBEN-WEYL "Methoden der organischen Chemie," [Methods of organic chemistry], Volume, E20, "Macromolecular Substances," Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1987, pages 1587-1593.) Examples here are ethylenediisocyanate, 1,4 tetramethylenediisocyanate, 1,6-hexamethylenediisocyanate, 1,12-dodecanmeren-diisocyanate, cyclobutane-1,3-diisocyanate, cyclohexane-1,3-and-1,4-diisocyanate as well as 1-isocyanate-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexane, 2,4-and 2,6-hexahydroxyethylenediisocyanate as well as any desired mixtures of said isomeres, hexahydro-1,3- and/or-1,4-phenylenediisocyanate,

per hydro-2,4'-and/or-4,4 diphenylmethanediisocyanate Norbornan-diisocyanate (for example, U.S. Patent No. 3,492,330), 1,3 and 1,4-phenylenediisocyanate, per hydro-2,4- and 2,6-touylenediisocyanate, as well as any desired mixtures of these isomeres, diphenylmethane-2,4' and/or-4,4'-diisocyanate.

Preferred are aromatic diisocyanates, in particular the possible alkyl-substituted toluylene and diphenylmethanediisocyanates, aliphatic, diisocyanates, in particular, hexamethylenediisocyanate and cycloaliphatic diisocyanates, such as 1-isocyanate-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexane, per hydro-2,4'-and/or-4,4'-diphenylmethanadiisocyanates.

Possibly, one can also use isocyanates with a functionality of >2.0 to 3.0, such as triphenylmethane-4,4',4''-trisocyanate, popyphenyl-polymethylenepolyisocyanates (obtained, for example, by means of aniline-formaldehyde-condensation and subsequent phosgenation), as well as the distillation residues that have isocyanate groups and that are generated during industrial isocyanate production, possibly in one or several of the above-mentioned polyisocyanates. But one must watch out to make sure that one does not exceed an average functionality of two when the polyurethanes are to be processed in a thermoplastic manner. Possibly, one must again adjust reaction partners with higher functionality, by the joint use of other reaction partners, with

a lower functionality.

Monofunctional isocyanates that are useful for this are, for instance, stearyl isocyanate, cyclohexyl isocyanate and phenyl isocyanate.

Zerewitinoff-active compounds B1 are compounds with an average of at least 1.8 to 3.0 zerewitinoff-active hydrogen atoms and a molecular weight of 400 to 10,000.

This also includes compounds that have amino groups, file no. 39 groups, or carboxyl groups, in particular, two to three, preferably compounds having two hydroxyl groups, especially those with a molecular weight of 450 to 6,000, particularly preferred, those with a molecular weight of 600 to 4,500, for example, polyesters, polyethers, polycarbonates and polyesteramides that have hydroxyl groups.

Suitable polyesters are, for example, mixing products of multivalent, preferably bivalent and possibly additionally trivalent alcohols, with multivalent, preferably bivalent carboxylic acids or their esterification-capable derivatives. The polycarboxylic acids can be of an aliphatic, cycloaliphatic, aromatic, and/or heterocyclic nature, for example, they can be substituted and/or unsaturated by halogen atoms.

The following might be mentioned as examples of such carboxylic acids and their derivatives: succinic acid, adipic acid, phthalic acid, isophthalic acid, thalic acid and hydride,

tetrahydrothathalic acid and hydride, hexahydrothalic acid and hydride, tetrachlorothalic acid and hydride, endomethylene tetrahydrophalic acid and hydride, maleic acid, maleic acid and hydride, fumaric acid, dimerized and trimerized unsaturated fatty acids, possibly in a mixture with monomeric unsaturated fatty acids, teraphalic acid dimethylesters and teraphalic acid bisglycolesters.

The following may be considered as multivalent alcohols: ethylene glycol propyleneglycol-(1,2) and -(1,3), butyleneglycol-(1,4) and (2,3), hexandiol-(1,6), octanediol-(1,8), neopentylglycol, 1,4-to(hydroxymethyl)cyclohexane, trimethylopropane, trimethyloethane, furthermore di-, tri-, tetra-, and higher polyethyleneglycols di- and higher polypropyleneglycols, such as di- and higher polybutyleneglycols. The polyesters can have proportional terminal carboxyl groups. Polyesters from lactones, for example, epsilon-caprolactone, or from hydroxycarboxylic acids, such as, for instance, omega-hydroxycaproic acid, can also be used. But one can also use the hydrofunctional polyesters known from fatty chemistry, such as, for instance, castor oil or its reesterification products.

Suitable polyethers are known as such and can be made, for example, by a polymerization of apoxides, such as ethyleneoxide, propyleneoxide, butyleneoxide, styroloxiide or epichlorhydrin or tetrahydrofurane, with itself, for example, in the presence of

Lewis catalysts, such as boron trifluoride, or trifluoride by depositing the epoxides, preferably ethylenoxides and propyleneoxide, possibly in a mixture or one after the other, upon start components with reaction-capable hydrogen atoms, such as, water, alcohols, ammonia or amines, for example, ethyleneglycol, propyleneglycol-(1,3) or - (1,2), water, 4.4'-dihydroxydiphenylpropane, aniline, ethanolamine or ethylenediamine.

Polycarbonates that have hydroxyl groups can be of the 4 known kind, which, for example, are made by mixing dioles, such as propanediol-(1,3), butanediol-(1,4) and/or hexanediol-(1,6), with diethyleneglycol, triethyleneglycol, tetraethyleneglycol or thiodiglycol with diarylcarbonates, for example, diphenylcarbonate, or phosgene (DE-OS [German Patent laid open to inspection] 1 694 080, 2 221 751).

Suitable polyester amides and polyamides are, for example, the carboxylic acids, made from multivalent, saturated or unsaturated carboxylic acids or their anhydrides and multivalent, saturated or unsaturated aminoalcohols, diamines, polyamines and their mixtures, primary linear condensates.

Also suitable are polyhydroxy compounds in which are contained high-molecular polyadducts or polycondensates or polymerides in a finely-dispersed, dissolved, or graphed polymerized form. Such modified polyhydroxy compounds can be

obtained, for instance, if one allows the polyaddition (for example, mixing of polyisocyanates with amino-functional compounds) or the polycondensation reactions (for example, of formaldehyde with phenols and/or armines) take place in the presence of compounds having hydroxyl groups. Such processes are described, by way of example, in DE-AS 1 168 075 and 1 126 142, as well as DE-OS 2 324 134, 2 423 984, 2 512 385, 2 513 815, 2 220 796, 2 550 797, 2 550 833, 2 550 862, 2 633 293 and 2 639 254. But, according to U.S. Patent No. 3,869,413 or DE-OS 2 550 860, it is also possible to mix a ready aqueous polymer dispersion with a polyhydroxy compound and then to take the water out of the mixture,

However, also suitable are polyhydroxyl compounds, modified by vinylpolymerization, such as they are obtained, for instance, by polymerization of styrene and acrylintrile in the presence of polyethers (US-PS 3 383 351, 3 323 093, 3 110 695, DE-AS 1 152 536) or polycarbonatepolyols (DE-PS 1 769 795, US-PS 3 637 909). Polybutadines, having hydroxyl groups are also suitable.

Of course, one can use mixtures of the above-mentioned compounds with at least two hydrogen atoms - that can react with isocyanates - having a molecular weight of 400 to 10,000, for example, mixtures of polyethers and polyesters.

Zerewitinoff-active compounds (B2) - wedge [sic] line extender agents - on the average have 1.8 to 3.0 zerewitinoff-

active hydrogen atoms and a molecular weight of 62 to 400. In addition to compounds having amino groups, thiol groups, or carboxyl groups, one can mean here also those having two to three, preferably two hydroxyl groups.

As examples of compounds (B2), one might mention di- and polyols, such as ethyleneglycol, propyleneglycol-(1,2) and -(1,3), butyleneglycol-(1,4) and -(2,3), pentanediol-(1,5), hexanediol-(1,6), octanediol-(1,8), neopentylglycol, 1,4 to (hydroxymethyl)cyclohexane, 2-methyl-1,3-propanediol, glycerin, trimethylopropane, hexanetriol-(1,2,6), trimethyloethane, and pentaerythrite, di-, tri-, tetra-, and higher polyethylene glycols, with a molecular weight of up to 400, as well as di- and higher polypropylene glycols with a molecular weight of up to 400, 4,4'-dihydroxydiphenylpropane, di-(hydroxymethyl)hydroquinone, ethanolamine, diethanolamine, N-methyldiethanolamine, triethanolamine and 3-aminopropanols, aliphatic, diamines, such as, for instance, ethylenediamine, 1,4-tetramethylenediamine, hexamethylenediamine, as well as their mixtures, 1-amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethylcyclohexane ("Isophorondiamin"), 2,4- and 2,6-hexahydrotoulenediamine as well as their mixtures, per hydro-2,4'- and 4,4' dimainodiphenylmethane, p-xylenediamine and bis-(3-aminopropyl)methylamine, aromaticdiamines, such as bisanthranilic acid esters, 3,5- and 2,4-diaminobenzoesters, 3,3'-dichloro-4,4'-diamino-diphenylmethane, tolyenediamine and 4,4'-

diaminodiphenylmethane.

Compounds that are monofunctional with respect to isocyanates can also be used in proportions of up to 2% by weight, related to thermoplastic polyurethanes as so-called chain terminators. The following are suitable, for instance: monoamines such as butyl- and dibutylamine, octylamine, stearylamine, N-methylstearylamine, pyrrolidine, piperidine and cyclohexylamine, monoalcohols, such as butanol, 2-ethylhexanol, octanol, dodecanol, the various amylalcohol, cyclohexanol and ethyleneglycolmonomethylethers.

Compounds that are reactive with respect to isocyanate must be so chosen that their average functionality will not exceed two, when thermoplastically processable polyurethane elastomers are to be made. When higher-functional compounds are used, the total functionality must therefore be diminished to about 2 by means of the joint use of monofunctional compounds.

The relative quantities of compounds (B1) and (B2) in (B) are preferably so chosen that the ratio of the sum of the isocyanate groups (A) to the sum of the zerovalent active hydrogen atoms in (B), will be 0.9:1, 1.2:1.

The invention-based thermoplastic polyurethane elastomers can, by way of (C), preferably contain up to a maximum of up to 20% by weight (related to the total quantity of thermoplastic polyurethanes) of other usual process substances and additives.

This, among other things, includes known catalysts, such as, for example, tertiary armines, such as triethylamine, -methyilmorpholin, N-ethylmorpholin, N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine, pentamethyldiethylenetriamine, 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane, N-methyl-N'-dimethylaminoethylpiperazines (DE-OS 2 636 787), N,N-dimethylbenzylamine, N,N-dimethylcyclohexylamine, 2-methylimidazol, monocyclic and bicyclic amidines (DE-OS 1 720 633), bis-(dialkylamino)alkylether (US-PS 3 330 782, DE-AS 1 030 558, DE-OS 1 804 361, 2 618 280), as well as amide groups (preferably tertiary amides having formamide groups, according to DE-OS 2 523 633 and 2 732 292). As catalysts one can also use other organic metal compounds, in particular, organic tin compounds. As organic tin compounds one may consider - along with sulfur-containing compounds, such as di-n-octyltinmercaptide (DE-AS 1 769 367, US-PS 3 645 927) - preferably tin (II) salts of carboxylic acids, such as tin (II) acetate, tin (II) octate and tin (II) laurate, as well as tin (IV) compounds, such as dibutyltinoxide, dibutyltindilaurate or dioctyltindiacetate. Also to be considered are the following: titanium, bismuth - 5 and antimony compounds, such as, for instance, antimontriisopropoxide, antimonooctoate, antimontallate, bismuth salts of carboxylic acids, with 2 to 20 carbon atoms, such as, for instance, bismuthtrioctanoate, dibutylbismuthoctanoate,

triphenylbismuthdidecanoate and dibutyltitanbis
(acetylacetonate).

Other usable catalysts as well as details about the way the catalysts work are described in Kunststoff-Handbuch, Volume VII Polyurethanes, published by Vieweg and Höchtlern, Carl-Hanser-Verlag, Munich, 1966, for example, on pages 96 to 102.

The total quantity of catalysts in the invention-based thermoplastic polyurethanes as a rule amounts to about 0 to 5% by weight, preferably 0 to 2% by weight, related to the total quantity of thermoplastic polyurethanes.

Other additives and process substances are, for example, pigments, dyes, flame proofing agents, such as, for instance, tris(chlorethyl)phosphate, tricresylphosphate or ammonium phosphate and pyrophosphate, stabilizers against aging and weathering, softening agents, slip additives and mold extraction agents, substances that act in a fungi static and bacteria static manner, as well as fillers, such as calcium carbonate, silica gel, barium sulfate, calcium sulfate, kaolin, bentonite, zeoliths, ground glass, glass balls, glass, plastic, or carbon fibers, quartz sand or quartz meal, silicon carbide, aluminum trihydrate, chalk, dolomite, or mixtures thereof.

The initial compounds (A), (B), and (C) are, during the first phase of the process, mixed in a static mixer to get an essentially nonreacted mixture. It is of course permissible to

have up to 10% by weight, preferably up to 5% by weight of the isocyanate groups, contained in the reactive mixture react.

The isocyanates (A) can be employed as monomeric di- or polyisocyanates or preferably as prepolymers. Prepolymers can be made in the following way: the total quantity or a part of (A) is mixed with the total quantity or a part of (B1), possibly in the presence of the expedients (C), at 30 to 220° C, preferably 60 to 180° C, particularly preferably 100 to 160° C. The production of isocyanate-containing prepolymers, their work up and use are basically known (see, for instance, Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), Bd. E 20, G. Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1987, pages (1613-1617)). The prepolymers can be made discontinuously, for example, in a stirring vat, or continually, for example, according to the methods described in EP-A 0 571 828 or EP-A 0 571 831.

If (A) are used as monomeric di-polyisocyanates, then (B1) amounts to 20 to 85% by equivalent (related to the isocyanate groups) (A) and (B2) amounts to 15 to 90% by equivalent (related to the isocyanate groups in (A)).

The mixture, that leaves the first static mixer, is conducted through a second static mixer under conditions in which the reaction between (A) and (B) takes place. Here it is preferred that the isocyanate groups, in the reactive mixture were mixed to the extent of at least 40%, preferably at least

60%, particularly preferably at least 90%. The mixing depends primarily on the temperature of the second static mixer and the time the reactive mixture spends in the second static mixer. The mixing increases with rising temperature and rising stay time. The mixing upon leaving the second static mixer can be determined for instance by titrimetric measurement, for instance, by mixing the isocyanate groups with an excess quantity of di-n-butylamine and retitration with hydrochloric acid.

According to the invention, one can use static mixers for both reaction phases, such as they are described, for example, in Chem.-Ing.-Techn. 52 No. 4, on pages 285 to 291, as well as in "Mischen von Kunststoff und Kautschukprodukten" [Mixing of Plastics and Caouchouc Products], VDI-Verlag, Dusseldorf 1993.

Preference is given to static mixers of type SMX by Firma Sulzer Chemtech, Winterthur, Switzerland. For mixing one also prefers to use a static mixer that has a shear speed of $>100 \text{ s}^{-1}$ to $100,000 \text{ s}^{-1}$, particularly preferably of $>500 \text{ s}^{-1}$ to $50,000 \text{ s}^{-1}$. In phase 2 one also preferably uses a static mixer that has a shear speed of $<100 \text{ s}^{-1}$, particularly preferably $>10 \text{ s}^{-1}$. In order to speed up the mixing of the components of (A) and (B), one can use a jet mixer.

The thermoplastic polyurethane, that leaves the second static mixer, can possibly be further processed, for instance, by tempering the polymer in the form of plates or blocks, crushing

or granulation in shredders or mills, degassing or granulation along with melting. In a preferred manner, the palmer is conducted through a subassembly for continuous degassing and strand formation. This subassembly for instance can be a multi shaft worm-gear machine that, to the extent possible, is equipped with no kneading elements or only with a few kneading elements.

The thermostatic polyurethanes made according to the invention offer definitely better mechanical and thermal properties than do comparable polymers that are made according to the process in the state of the art. This applies above all to their elastic properties, such as traction expansion and traction strength and their thermal properties, such as heat stability. The invention-based thermostatic polyurethanes can be employed in the usual manner for making dead-mold castings, press castings, and injection mold castings, thermal mold parts, semifinished products, plates, containers, equipment parts, housings, rollers, gears, machine and vehicle parts, rolls, elastic coatings, blown foil and flat foil, casings, hoses, catheters, seals, section pieces, bearing shells, threads, filaments, and fibers. In a general manner, they can also be employed advantageously where thermoplastically processable materials are used.

Exemplary embodiments.

Process material used.

/6

Oxidation materials: Pentaerythrit-tetrakis[3,5-di-tert.-butyl-4-

hydroxyphenyl)propionic acids],

Hydrolysis protection agent: N,N'-methantetraylbis-2,6bis(1-methylethyl)-aniline,

Mold separation agent: Ethylenediaminbissteraylamide.

Example 1

Production of prepolymer 1

In a 6-liter, 3-neck flask, with mechanical stirring device, inside thermometer and nitrogen inlet, one dehydrates 3,000.0 g 1.33 mol of a polyester made of adipic acid and butane diol, with an average molecular weight of 2,250 g/mol, for 4 hours at 140° C and a pressure of 10 mbar. Then one adds 18.0g of mold separation agent, 3.0g of oxidation protection agent, and 30.0g of hydrolysis protection agent. The content is cooled down to 70° C, one adds 1,244.58g (4.98 mol) of 4,4'-diphenylmethanediisocyanate, after 10 minutes the temperature is raised to 100° C, and one keeps stirring for 2 hours at 100° C. One gets a prepolymer with a titratable isocyanate content of 6.4%.

Production of thermoplastic polyurethane elastomer

The reactor consist of two static mixers (27 to 28). Static mixer 1 has a diameter of 6 mm, a length of 35 mm, and a shearing rate of 500 s⁻¹. Static mixer 2 has a diameter of 34 mm, a length of 270 mm, a shearing rate of 3 s⁻¹, and a heatable casing that is heated up to 180° C. Into the first static mixer, one

doses 5,000g of prepolymer 1 and 336.2g of butanediol, continuously, per hour. The mixture coming out of static mixer 1 is then transferred to static mixer 2. The polymer melt, coming out of static mixer 2, is cooled down and is reheated at 110° C for 16 hours. The cross polymer is processed into injection molding plates and the properties of the injection molding plates are determined.

Comparison example 1.

Thermoplastic Polyurethanes of identical gross composition according to the extruder method.

Into the feeder funnels of a customary worm-gear machine, one doses 5,000g of prepolymer 1 and 336.2g of butanediol, continually, per hour. The temperature of the various housings is controlled as follows:

①								②
Gehäuse	1	2	3	4	5	6	7	Düse
Temp. in °C	180	200	200	200	200	180	170	180

KEY: 1- housing; 2- nozzle

The polymer strand is taken off at the nozzle, it is conducted through a water bath, it is granulated, and it is reheated at 110° C for 16 hours. The granular material is used to make injection molding place whose properties are measured.

Properties:

(1) Polymer aus Beispiel	(2) Reißfestigkeit [MPa]	(3) Reißdehnung [%]	(4) Erweichungstemp. [°C]	(5) Glastemperatur in [°C]	(6) Härte Shore A
1	62	486	145	-24	86
(7) Vergleich	40	450	120	-26	85

KEY: 1- polymer from example; 2- tear strength; 3- tear expansion; 4- softening temperature; 5- glass temperature; 6- hardness; 7- comparison

Example 1 shows that, compared to the comparison example, the traction strength of the invention-based thermostatic polyurethane has been definitely increased. /7

CLAIMS

1. Process for the production of thermoplastic polyurethane elastomers, where one homogeneously mixes the mixture (B), containing one or several isocyanates (A) and zerewitinoff-active hydrogen atoms, consisting of

(1) 1 to 85% by equivalent (related to the isocyanate groups in (A)) of one or several compounds with an average of at least 1.8 zerewitinoff-active hydrogen atoms and a molecular weight of 400 to 10,000,

(2) 15 to 99% by equivalent (related to the isocyanate groups in (A)) of one or several chain extension agents with an average of at least 1.8 zerewitinoff-active hydrogen atoms and a

molecular weight of 62 to 400, and possibly,

0 to 20% by weight (related to the total quantity of thermoplastic polyurethane elastomer) of additional customary process materials and additives (C),

in a static mixer, under conditions where there is no reaction between (A) and (B), and, thereafter, where one moves the mixture into a second static mixer in which (A) and (B) react with each other.

2. Process according to Claim 1, where

(i) one makes a prepolymer, consisting of at least parts of (A) and (B), possibly in the presence of at least parts of (C) and

(ii) where one mixes this prepolymer together with the remaining initial materials (A), (B), and (C) in the first static mixer and then mixes them in the second static mixer.

3. Process according to Claim 1, where the thermoplastic polyurethane elastomer is additionally continually degassed and reshaped into a strand.

4. Thermoplastic polyurethane elastomers made according to Claim 1.

5. Use of thermoplastic polyurethane elastomers according to Claim 4, for the production of molds.

Request Form for Translation

Translation Branch
The world of foreign prior art to you.

Translations

U. S. Serial No. : 09/555,921

Requester's Name: Sergeant

Phone No. : 308-2982

Fax No. : _____

Office Location: CP3-4D21

Art Unit/Org. : 1711

Group Director: Stone

Is this for Board of Patent Appeals? NO

Date of Request: 2-21-01

Date Needed By: 3-8-01

(Please do not write ASAP-indicate a specific date)

SPE Signature Required for RUSH: [Signature]

Document Identification (Select One):

** (Note: Please attach a complete, legible copy of the document to be translated to this form) **

1. ☒ Patent
Document No. 747,409
Language German
Country Code EP
Publication Date 12/11/96

2. ☐ Article
No. of Pages _____ (filled by STIC)
Author _____
Language _____
Country _____

3. ☐ Other
Type of Document _____
Country _____
Language _____

Document Delivery (Select Preference):

☐ Delivery to nearest EIC/Office Date: _____ (STIC Only)

☒ Call for Pick-up 9:50 Date: 3/6 (STIC Only)

☐ Fax Back Date: _____ (STIC Only)

STIC USE ONLY

Copy/Search

Processor: _____

Date assigned: _____

Date filled: _____

Equivalent found: _____ (Yes/No)

Doc. No.: _____

Country: _____

Remarks: _____

Translation

Date logged in: 2/21

PTO estimated words: 4723

Number of pages: 22

In-House Translation Available: _____

In-House:

Translator: _____

Assigned: _____

Returned: _____

Contractor:

Name: SC

Priority: K

Sent: 2/22/01

Returned: 3/5

PTO 2001-1638

S.T.I.C. Translations Branch

Phone: 308-0881
Fax: 308-0989
Location: Crystal Plaza 3/4
Room 2C01

To assist us in providing the most cost effective service, please answer these questions:

Will you accept an English Language Equivalent?

Yes (Yes/No)

Will you accept an English abstract?

No (Yes/No)

Would you like a consultation with a translator to review the document prior to having a complete written translation?

No (Yes/No)

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 747 409 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
11.12.1996 Patentblatt 1996/50

(51) Int. Cl.⁶: **C08G 18/08**, C08G 18/65

(21) Anmeldenummer: 96108407.6

(22) Anmeldetag: 28.05.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL

(30) Priorität: 07.06.1995 DE 19520732

(71) Anmelder: **BAYER AG**
51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:

- Kirchmeyer, Stephan, Dr.
51375 Leverkusen (DE)
- Müller, Hanns-Peter, Dr.
51519 Odenthal (DE)
- Ullrich, Martin
51375 Leverkusen (DE)
- Liesenfelder, Ulrich
51469 Bergisch Gladbach (DE)

(54) Thermoplastische Polyurethan-Elastomere

(57) Thermoplastische Polyurethanelastomere aus organischen Polyisocyanaten (A) und einer zerewitinoff-aktive Wasserstoffatome aufweisenden Mischung (B) aus

1) 1 bis 85 Äquivalent-% (bezogen auf die Isocyanatgruppen in (A)) einer oder mehreren Verbindungen mit im Mittel mindestens 1,8 zerewitinoffaktiven Wasserstoffatomen und einem Molekulargewicht von 400 bis 10 000,

2) 15 bis 99 Äquivalent-% (bezogen auf die Isocyanatgruppen in (A)) einer oder mehrerer Kettenverlängerungsmittel mit im Mittel mindestens 1,8 zerewitinoffaktiven Wasserstoffatomen und einem Molekulargewicht von 62 bis 400,

hergestellt durch Mischen von (A) und (B) in einem Statikmischer unter Bedingungen, bei denen keine Reaktion zwischen (A) und (B) eintritt und Umsetzen in einem zweiten Statikmischer sowie ihre Verwendung zur Herstellung von Formkörpern.

EP 0 747 409 A1

PTO 2001-1638

S.T.I.C. Translations Branch

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Polyurethanelastomere, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

Thermoplastische Polyurethane (TPU) sind von Bedeutung, weil sie gute Elastomereigenschaften besitzen und leicht thermoplastisch verarbeitet werden können. Durch geeignete Auswahl der Komponenten läßt sich eine große Variationsbreite mechanischer Eigenschaften erzielen. Eine Übersicht über TPU, ihre Eigenschaften und Anwendungen werden z.B. in Kunststoffe 68 (1978), S. 819-825, Kautschuk, Gummi, Kunststoffe 35 (1982) S. 569-584 und G. Becker, D. Braun Kunststoff-Handbuch, Bd. 7 "Polyurethane", München, Wien, Carl Hanser Verlag 1983 gegeben. Ein Überblick über die Herstellverfahren gibt Plastverarbeiter 40 (1989).

TPU werden aus zumeist linearen Polyolen, wie Polyester- oder Polyetherpolyolen, organischen Diisocyanaten und kurzkettigen zumeist difunktionellen Alkoholen (Kettenverlängerern) aufgebaut. Sie können kontinuierlich oder diskontinuierlich hergestellt werden. Die bekanntesten Herstellverfahren sind das Bandverfahren und das Extruderverfahren.

Beim Bandverfahren werden die Ausgangsstoffe in einen Mischkopf dosiert und in noch niedrigviskosem Zustand in sehr kurzer Zeit intensiv miteinander vermischt. Anschließend wird die Reaktionsmasse auf ein umlaufendes Stahl- oder Kunststoffband ausgetragen, auf dem die Mischung unter Wärmezufuhr reagiert und sich verfestigt (GB-PS 1 057 018; DE-OS 3 224 324).

Beim Extruderverfahren werden die Ausgangsstoffe zusammen in einem Schneckenreaktor dosiert, dort polyaddiert und anschließend in eine gleichmäßige Granulatform überführt (US-PS 3 642 964; DE-PS 2 302 564; DE-PS 2 549 371; DE-OS 3 230 009; EP-OS 0 031 142).

Der Vorteil des Bandverfahrens liegt in der kurzen Mischzeit der Ausgangsstoffe und der anschließenden scherungsfreien und daher ungestörten Reaktion. Die resultierenden Polyurethane weisen eine sehr gute Phasensegregation auf und sind besonders für Folien geeignet. Der Nachteil des Bandverfahrens liegt in der aufwendigen Aufarbeitung der nach diesem Verfahren primär erhaltenen Polymer-Platten oder -Stränge. Diese weisen keinen gleichmäßigen Polymeraufbau auf und müssen nachträglich zu einem homogenen Granulat zerkleinert und wieder extrudiert werden.

Dem gegenüber ist das Extruderverfahren einfach und kostengünstig, die Ausgangsstoffe werden jedoch erst im Extruder unter Bedingungen gemischt, bei denen eine Polyaddition bereits eintritt. Dadurch treten an bestimmten Stellen des Extruders hohe Konzentrationen einer Komponente und unerwünschte und nichtkontrollierbare Nebenreaktionen auf. Zudem werden die Polyurethane während der gesamten Herstellungszeit stark geschert. Durch diese Einflüsse wird die während der Polyaddition stattfindende Phasensegregation stark gestört und die resultierenden Polyurethane sind für bestimmte Zwecke, z.B. Folienherstellung, nur in geringem Maße geeignet.

In EP-A 0 554 718 und EP-A 0 554 719 wird vorgeschlagen, das Extruderverfahren dadurch zu verbessern, daß die Ausgangsstoffe in einer Düse zusammengeführt und vor Eintritt in den Extruder gemischt werden. Der Hauptteil der Polyadditionsreaktion findet auch hier im Extruder statt, so daß das TPU während der Herstellung stark geschert und daher geschädigt wird.

Es besteht also weiterhin ein großes Interesse an TPU mit verbesserten Eigenschaften sowie an Verfahren, welche die vorgenannten Nachteile vermeiden, so daß Polyurethane kontrolliert und mit gezielten Eigenschaften hergestellt werden können.

Es wurde gefunden, daß man, um TPU mit verbesserten Eigenschaften zu erhalten, das Isocyanat mit der gegenüber Isocyanat reaktiven Komponente in einem Statkmischer unter Bedingungen mischen muß, unter denen zwischen den beiden Komponenten noch keine Reaktion eintritt, und danach in einem zweiten Statkmischer vollständig umsetzen muß.

Durch diese Verfahrensweise werden homogene TPU mit gegenüber den bekannten Verfahren stark verbesserte Eigenschaften erhalten.

Dies war nicht zu erwarten.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung thermoplastischer Polyurethanelastomere, worin man ein oder mehrere Isocyanate (A), bevorzugt organische Diisocyanate und eine zerewitinoeffaktive Wasserstoffatome aufweisende Mischung (B) aus

1. 1 bis 85 Äquivalent-%, vorzugsweise 5 bis 70 Äquivalent-% (bezogen auf die Isocyanatgruppen in (A)) einer oder mehreren Verbindungen mit im Mittel mindestens 1,8 zerewitinoeffaktiven Wasserstoffatomen und einem Molekulargewicht von 400 bis 10 000,

2. 15 bis 99 Äquivalent-%, vorzugsweise 30 bis 95 Äquivalent-% (bezogen auf die Isocyanatgruppen in (A)) einer oder mehrerer Kettenverlängerungsmittel mit im Mittel mindestens 1,8 zerewitinoeffaktiven Wasserstoffatomen und einem Molekulargewicht von 62 bis 400, sowie gegebenenfalls

0 bis 20 Gew.-% (bezogen auf Gesamtmenge an thermoplastischem Polyurethanelastomer) weiterer üblicher Hilfs- und Zusatzstoffe C) in einem Statkmischer unter Bedingungen homogen vermischt, bei denen keine Reaktion zwischen (A)

und (B) eintritt, und danach das Gemisch einem zweiten Statikmischer zuführt, in dem (A) und (B) miteinander reagieren.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind die so erhaltenen thermoplastischen Polyurethanelastomeren.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der thermoplastischen Polyurethanelastomere zur Herstellung von Formkörpern (z.B. durch Form-, Preß- und Spritzguß) wie Platten, Behältern, Geräteteilen, Gehäusen, Rollen, 5 Zahnrädern, Maschinen- und Fahrzeugteilen, Walzen, elastischen Überzügen, Blas- und Flachfolien, Ummantelungen, Schläuchen, Kathetern, Dichtungen, Profilen, Lagerschalen, Fäden, Filamenten und Fasern.

Als Isocyanate (A) können aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und heterocyclische Polyisocyanate oder beliebige Gemische dieser Polyisocyanate verwendet werden (vgl. HOUBEN-WEYL "Methoden der organischen Chemie, Band E20 "Makromolekulare Stoffe", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1987, S. 1587-1593). Beispiele sind Ethylendiisocyanat, 1,4-Tetramethylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-Diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan, 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Hexahydro-1,3- und/oder-1,4-phenylendiisocyanat, Perhydro-2,4'- und/oder -4,4'-diphenylmethandiisocyanat, Norbornan-Diisocyanate (z.B. US-PS 3 492 330), 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Diphenylmethan-2,4'- und/oder -4,4'-diisocyanat. 10

Bevorzugt sind aromatische Diisocyanate, insbesondere die gegebenenfalls alkyl-substituierten Toluyl- und Diphenylmethandiisocyanate, aliphatische Diisocyanate, insbesondere Hexamethylendiisocyanat und cycloaliphatische Diisocyanate wie 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan, Perhydro-2,4'- und/oder -4,4'-diphenylmethandiisocyanate. 15

Gegebenenfalls können auch Isocyanate mit einer Funktionalität > 2,0 bis 3,0, wie Triphenylmethan-4,4,4"-triisocyanat, Polyphenyl-polymethylenpolyisocyanate (z.B. erhalten durch die Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung) sowie die bei der technischen Isocyanatherstellung anfallenden, Isocyanatgruppen aufweisenden Destillationsrückstände, gegebenenfalls in einem oder mehreren der vorgenannten Polyisocyanate mitverwendet werden. Dabei ist jedoch darauf zu achten, daß eine mittlere Funktionalität von zwei nicht überschritten wird, wenn die Polyurethane thermoplastisch verarbeitet werden sollen. Gegebenenfalls müssen Reaktionspartner mit höherer Funktionalität durch Mitverwendung anderer Reaktionspartner mit einer niedrigeren Funktionalität als zwei wieder ausgeglichen werden. 25

Dafür geeignete monofunktionelle Isocyanate sind z.B. Stearylisocyanat, Cyclohexylisocyanat und Phenylisocyanat. 30

Zerewitinoff-aktive Verbindungen B1 sind Verbindungen mit im Mittel mindestens 1,8 bis 3,0 zerewitinoff-aktiven Wasserstoffatomen und einem Molekulargewicht von 400 bis 10 000.

Eingeschlossen sind neben Aminogruppen, Thiolgruppen oder Carboxylgruppen aufweisenden Verbindungen insbesondere zwei bis drei, bevorzugt zwei Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen, speziell solche vom Molekulargewicht 450 bis 6 000, besonders bevorzugt solche vom Molekulargewicht 600 bis 4 500, z.B. Hydroxylgruppen aufweisende Polyester, Polyether, Polycarbonate und Polyesteramide. 35

Geeignete Polyester sind z.B. Umsetzungsprodukte von mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen und gegebenenfalls zusätzlich dreiwertigen Alkoholen mit mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen Carbonsäuren oder deren veresterungsfähigen Derivaten. Die Polycarbonsäuren können aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer und/oder heterocyclischerer Natur sein, z.B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein. 40

Als Beispiele für solche Carbonsäuren und deren Derivate seien genannt: Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endo-methylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, 45 Fumarsäure, dimerisierte und trimerisierte ungesättigte Fettsäuren, gegebenenfalls in Mischung mit monomeren ungesättigten Fettsäuren, Terephthalsäuredimethylester und Terephthalsäurebisglykolester.

Als mehrwertige Alkohole kommen z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butylenglykol-(1,4) und -(2,3), Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol, 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, ferner Di-, Tri-, Tetra- und höhere Polyethylenglykole, Di- und höhere Polypropylenglykole sowie Di- und höhere Polybutylenglykole in Frage. Die Polyester können anteilig endständige Carboxylgruppen aufweisen. Auch Polyester aus Lactonen, z.B. ϵ -Caprolacton, oder aus Hydroxycarbonsäuren, z.B. ω -Hydroxycaprinsäure, sind einsetzbar. Es können jedoch auch die aus der Fettchemie bekannten hydroxyfunktionellen Polyester wie z.B. Rizinusöl und dessen Umesterungsprodukte verwendet werden. 50

Geeignete Polyether sind an sich bekannt und können z.B. durch Polymerisation von Epoxiden wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Styroloxid oder Epichlorhydrin oder von Tetrahydrofuran mit sich selbst, z.B. in Gegenwart von Lewis-Katalysatoren wie Bortrifluorid, oder durch Anlagerung der Epoxide, vorzugsweise von Ethylenoxid und Propylenoxid, gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen wie Wasser, Alkohole, Ammoniak oder Amine, z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol-(1,3) oder -(1,2), Wasser, 4,4'-Dihydroxydiphenylpropan, Anilin, Ethanolamin oder Ethylendiamin hergestellt werden. 55

Als Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate kommen solche der an sich bekannten Art in Betracht, die z.B. durch Umsetzung von Diolen wie Propandiol-(1,3), Butandiol-(1,4) und/oder Hexandiol-(1,6), Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol oder Thiodiglykol mit Diarylcarbonaten, z.B. Diphenylcarbonat, oder Phosgen hergestellt werden können (DE-OS 1 694 080, 2 221 751).

5 Geeignete Polyesteramide und Polyamide sind z.B. die aus mehrwertigen gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren bzw. deren Anhydriden und mehrwertigen gesättigten oder ungesättigten Aminoalkoholen, Diaminen, Polyaminen und deren Mischungen gewonnenen, vorwiegend linearen Kondensate.

Ebenfalls geeignet sind Polyhydroxyverbindungen, in welchen hochmolekulare Polyaddukte bzw. Polykondensate oder Polymerisate in feindisperser, gelöster oder pfpotpolymerisierter Form enthalten sind. Solche modifizierten Polyhydroxyverbindungen können z.B. erhalten werden, wenn man die Polyaddition (z.B. Umsetzung von Polyisocyanaten mit aminofunktionellen Verbindungen) bzw. Polykondensationsreaktionen (z.B. von Formaldehyd mit Phenolen und/oder Aminen) in Gegenwart der Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindungen ablaufen läßt. Derartige Verfahren sind beispielsweise in DE-AS 1 168 075 und 1 126 142, sowie DE-OS 2 324 134, 2 423 984, 2 512 385, 2 513 815, 2 220 796, 2 550 797, 2 550 833, 2 550 862, 2 633 293 und 2 639 254 beschrieben. Es ist aber auch möglich, gemäß 15 US-PS 3 869 413 bzw. DE-OS 2 550 860 eine fertige wäßrige Polymerdispersion mit einer Polyhydroxyverbindung zu vermischen und anschließend aus dem Gemisch Wasser zu entfernen.

Auch durch Vinylpolymerisation modifizierte Polyhydroxyverbindungen, wie sie z.B. durch Polymerisation von Styrol und Acrylnitril in Gegenwart von Polyethern (US-PS 3 383 351, 3 323 093, 3 110 695, DE-AS 1 152 536) oder Polycarbonatpolyolen (DE-PS 1 769 795, US-PS 3 637 909) erhalten werden sind geeignet. Auch Hydroxylgruppen aufweisende Polybutadiene sind geeignet. 20

Selbstverständlich können Mischungen der obengenannten Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit einem Molekulargewicht von 400 bis 10 000, z.B. Mischungen von Polyethern und Polyestern, eingesetzt werden.

Zerewitinoff-aktive Verbindungen (B2) -Keilernverlängerungsmittel- besitzen im Mittel 1,8 bis 3,0 zerewitinoff-aktive 25 Wasserstoffatome und ein Molekulargewicht von 62 bis 400. Hierunter versteht man neben Aminogruppen, Thiolgruppen oder Carboxylgruppen aufweisenden Verbindungen solche mit zwei bis drei, bevorzugt zwei Hydroxylgruppen.

Als Beispiele für Verbindungen (B2) sind Di- und Polyole wie Ethylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butylenglykol-(1,4) und -(2,3), Pentandiol-(1,5), Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol, 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-(1,2,6), Trimethylethanol, und 30 Pentaerythrit, Di-, Tri-, Tetra- und höhere Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht bis 400, sowie Di- und höhere Polypropylenglykole mit einem Molekulargewicht bis 400, 4,4'-Dihydroxydiphenolpropan, Di-(hydroxymethyl)hydrochinon, Ethanolamin, Diethanolamin, N-Methyldiethanolamin, Triethanolamin und 3-Aminopropanol, aliphatische Diamine wie z.B. Ethylendiamin, 1,4-Tetramethyldiamin, Hexamethyldiamin, sowie deren Gemische, 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethylcyclohexan ("Isophorondiamin"), 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylendiamin sowie deren Gemische, 35 Perhydro-2,4'- und 4,4'-diaminodiphenylmethan, p-Xylyldiamin und Bis-(3-aminopropyl)methylamin; aromatische Diamine seien Bisanthranilsäureester, 3,5- und 2,4-Diaminobenzoessäureester, 3,3'-Dichlor-4,4'-diamino-diphenylmethan, Tolyldiamin und 4,4'-Diaminodiphenylmethan.

Gegenüber Isocyanaten monofunktionelle Verbindungen können in Anteilen bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf TPU, als sogenannte Kettenabbrecher mitverwendet werden. Geeignet sind z.B. Monoamine wie Butyl- und Dibutylamin, 40 Octylamin, Stearylamin, N-Methylstearylamin, Pyrrolidin, Piperidin und Cyclohexylamin, Monoalkohole wie Butanol, 2-Ethylhexanol, Octanol, Dodecanol, die verschiedenen Amylalkohole, Cyclohexanol und Ethylenglykolmonomethylether.

Die gegenüber Isocyanat reaktiven Verbindungen müssen so gewählt werden, daß ihre mittlere Funktionalität zwei nicht überschreitet, wenn thermoplastisch verarbeitbare Polyurethanelastomere hergestellt werden sollen. Wenn höherfunktionelle Verbindungen verwendet werden, muß daher durch Mitverwendung monofunktioneller Verbindungen 45 die Gesamtfunktionalität auf ca. 2 vermindert werden.

Die relativen Mengen der Verbindungen (B1) und (B2) in (B) werden bevorzugt so gewählt, daß das Verhältnis der Summe der Isocyanatgruppen in (A) zu der Summe der zerewitinoffaktiven Wasserstoffatome in (B) 0,9:1 1,2:1 beträgt.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Polyurethanelastomere können als (C) bevorzugt bis maximal 20 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmenge an TPU) weiterer üblicher Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten.

50 Dies sind u.a. an sich bekannte Katalysatoren z.B. tertiäre Amine, wie Triethylamin, N-Methylmorpholin, N-Ethylmorpholin, N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin, Pentamethyldiethylentriamin, 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan, N-Methyl-N'-dimethylaminoethylpiperazine (DE-OS 2 636 787), N,N-Dimethylbenzylamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, 2-Methylimidazol, monocyclische und bicyclische Amidine (DE-OS 1 720 633), Bis-(dialkylamino)alkylether (US-PS 3 330 782, DE-AS 1 030 558, DE-OS 1 804 361, 2 618 280) sowie Amidgruppen (vorzugsweise Formamidgruppen aufweisende tertiäre Amine gemäß DE-OS 2 523 633 und 2 732 292). Als Katalysatoren können auch weitere organische Metallverbindungen, insbesondere organische Zinnverbindungen, verwendet werden. Als organische Zinnverbindungen kommen neben schwefelhaltigen Verbindungen wie Di-n-octylzinnmercaptid (DE-AS 1 769 367, US-PS 3 645 927) vorzugsweise Zinn(II)salze von Carbonsäuren wie Zinn(II)acetat, Zinn(II)octoat und Zinn(II)laurat sowie Zinn(IV)-Verbindungen, wie z.B. Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndilaurat oder Dioctylzinndiacetat in Betracht. In Betracht kommen wei-

terhin: Titan-, Bismuth- und Antimonverbindungen wie z.B. Antimontriisopropoxid, Antimonoctoat, Antimontallat, Bismuthsalze von Carbonsäuren mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen wie z.B. Bismuthtrioctanoat, Dibutylbismuthoctanoat, Triphenylbismuthdidecanoat und Dibutyltitanbis(acetylacetonat).

Weitere verwendbare Katalysatoren sowie Einzelheiten über die Wirkungsweise der Katalysatoren sind in Kunststoff-Handbuch Band VII Polyurethane, herausgegeben von Vieweg und Höchtlern, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z.B. auf den Seiten 96 bis 102, beschrieben.

Die Gesamtmenge an Katalysatoren in den erfindungsgemäßen TPU beträgt in der Regel etwa 0 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die der Gesamtmenge an TPU.

Weitere Zusatz- und Hilfsstoffe sind z.B. Pigmente, Farbstoffe, Flammenschutzmittel wie z.B. Tris(chlorethyl)phosphat, Trikresylphosphat oder Ammoniumphosphat und -pyrophosphat, Stabilisatoren gegen Alterungs- und Witterungseinflüsse, Weichmacher, Gleit- und Entformungsmittel, fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Substanzen sowie Füllstoffe wie Calciumcarbonat, Kieselgel, Bariumsulfat, Calciumsulfat, Kaolin, Bentonit, Zeolithe, gemahlenes Glas, Glaskugeln, Glas-, Kunststoff- oder Kohlefasern, Quarzsand oder Quarzmehl, Siliciumcarbid, Aluminiumtrihydrat, Kreide, Dolomit oder Mischungen hiervon.

Die Ausgangsverbindungen (A), (B) und (C) werden in der ersten Stufe des Verfahrens in einem Statikmischer zu einer im wesentlichen unreaktierten Mischung gemischt. Es ist allerdings zulässig, daß bis zu 10 Gew.-%, bevorzugt bis zu 5 Gew.-%, der in der reaktiven Mischung vorhandenen Isocyanatgruppen reagieren.

Die Isocyanate (A) können als monomere Di- oder Polyisocyanate oder bevorzugt aber als Vorpolymere eingesetzt werden. Vorpolymere können hergestellt werden, indem man die Gesamtmenge oder einen Teil von (A) mit der Gesamtmenge oder einem Teil von (B1) gegebenenfalls in Anwesenheit der Hilfsmittel (C) bei 30 bis 220°C, bevorzugt 60 bis 180°C, besonders bevorzugt 100 bis 160°C, umsetzt. Die Herstellung von isocyanathaltigen Vorpolymeren, ihre Aufarbeitung und Verwendung ist prinzipiell bekannt (s. z.B. Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), Bd. E 20, G. Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1987, S. 1613-1617). Die Vorpolymeren können diskontinuierlich, beispielsweise in einem Rührkessel, oder kontinuierlich z.B. nach den in EP-A 0 571 828 oder EP-A 0 571 831 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Im Falle, daß (A) als monomere Di- oder Polyisocyanate eingesetzt werden, beträgt (B1) 20 bis 85 Äquivalent-% (bezogen auf die Isocyanatgruppen in (A)) und (B2) 15 bis 90 Äquivalent-% (bezogen auf die Isocyanatgruppen in (A)).

Das Gemisch, welches den ersten Statikmischer verläßt, wird durch einen zweiten Statikmischer unter Bedingungen geführt, in denen die Reaktion zwischen (A) und (B) stattfindet. Hierbei ist bevorzugt, daß die Isocyanatgruppen im reaktiven Gemisch zu mindestens 40 %, bevorzugt zu mindestens 60 %, besonders bevorzugt zu mindestens 90 %, umgesetzt wurden. Der Umsatz hängt vorwiegend von der Temperatur des zweiten Statikmischers und der Verweilzeit des reaktiven Gemisches im zweiten Statikmischer ab. Mit steigender Temperatur und steigender Verweilzeit steigt der Umsatz. Die Bestimmung des Umsatzes beim Verlassen des zweiten Statikmischers in z.B. durch titrimetrische Bestimmung möglich, z.B. durch Umsetzung der Isocyanatgruppen mit einer überschüssigen Menge Di-n-Butylamin und Rücktitration mit Salzsäure.

Erfindungsgemäß können für beide Reaktionsstufen Statikmischer eingesetzt werden, wie sie z.B. in Chem.-Ing.-Techn. 52 Nr. 4 auf den Seiten 285 bis 291 sowie in "Mischen von Kunststoff und Kautschukprodukten", VDI-Verlag, Düsseldorf 1993 beschrieben sind.

Bevorzugt sind Statikmischer vom Typ SMX der Firma Sulzer Chemtech, Winterthur, Schweiz. Ebenfalls bevorzugt wird zum Mischen ein Statikmischer eingesetzt, der eine Schergeschwindigkeit von $>100 \text{ s}^{-1}$ bis $100\,000 \text{ s}^{-1}$ aufweist, besonders bevorzugt von $>500 \text{ s}^{-1}$ bis $50\,000 \text{ s}^{-1}$. Weiterhin bevorzugt wird in Stufe 2 ein Statikmischer eingesetzt, der eine Schergeschwindigkeit von $<100 \text{ s}^{-1}$ aufweist, besonders bevorzugt von $>10 \text{ s}^{-1}$. Zur schnellen Vermischung der Komponenten (A) und (B) kann ein Strahlmischer eingesetzt werden.

Das TPU, welches den zweiten Statikmischer verläßt, kann gegebenenfalls weiter bearbeitet werden, z.B. durch Temperung des Polymers in Form von Platten oder Blöcken, Zerkleinerung oder Granulierung in Shreddern oder Mühlen, Entgasung sowie Granulierung unter Aufschmelzen. Bevorzugt wird das Polymer durch ein Aggregat zur kontinuierlichen Entgasung und Strangbildung geführt. Bei diesem Aggregat kann es sich z.B. um eine Mehrwellenschneckenmaschine handeln, die möglichst mit keinen oder nur mit wenigen Knetelementen bestückt ist.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten TPU haben deutlich bessere mechanische und thermische Eigenschaften als vergleichbare Polymere, die nach Verfahren des Standes der Technik hergestellt wurden. Dies gilt vor allem für ihre elastischen Eigenschaften wie Zugdehnung und Zugfestigkeit und ihre thermischen Eigenschaften wie Wärmestand. Die erfindungsgemäßen TPU können auf übliche Weise zur Herstellung von Form-, Preß- und Spritzgußteilen, Thermoformteilen, Halbzeugen, Platten, Behältern, Geräteteilen, Gehäusen, Rollen, Zahnrädern, Maschinen- und Fahrzeugteilen, Walzen, elastischen Überzügen, Blas- und Flachfolien, Ummantelungen, Schläuchen, Kathetern, Dichtungen, Profilen, Lagerschalen, Fäden, Filamenten und Fasern verwendet werden. Sie können generell in vorteilhafter Weise dort eingesetzt werden, wo thermoplastisch verarbeitbare Materialien eingesetzt werden.

Ausführungsbeispiele**Eingesetzte Hilfsstoffe**

- 5 Oxidationsschutzmittel: Pentaerythrit-tetrakis[3(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäureester],
 Hydrolyseschutzmittel: N,N'-Methantetraylbis-2,6-bis(1-methylethyl)-anilin,
 Formtrennmittel: Ethylendiaminbisstearylamid.

Beispiel 1

10

Herstellung des Prepolymers 1

- Man entwässert in einem 6 l Dreihalskolben mit mechanischer Rührung, Innenthermometer und Stickstoffeinlaß 3
 000,0 g (1,33 Mol) eines Polyesters aus Adipinsäure und Butandiol mit einem mittleren Molekulargewicht von 2 250
 15 g/Mol 4 Stunden bei 140°C und einem Druck von 10 mbar. Anschließend werden 18,0 g Formtrennmittel, 3,0 g Oxi-
 dationsschutzmittel und 30,0 g Hydrolyseschutzmittel zugegeben. Der Inhalt wird auf 70°C gekühlt, 1 244,58 g (4,98 Mol)
 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat zugeben, nach 10 Minuten die Temperatur auf 100°C erhöht und 2 Stunden bei 100°C
 nachgerührt. Man erhält ein Prepolymer mit einem titrierbaren Isocyanat-Gehalt von 6,4 %.

Herstellung des thermoplastischen Polyurethan-Elastomers

- Der Reaktor besteht aus zwei Statikmischern (SMX, Sulzer AG). Statikmischer 1 besitzt einen Durchmesser von 6
 mm, eine Länge von 35 mm und eine Scherrate von 500 s⁻¹. Statikmischer 2 besitzt einen Durchmesser von 34 mm,
 eine Länge von 270 mm, eine Scherrate von 3 s⁻¹ und einen beheizbaren Mantel, der auf 180°C beheizt wird. In den
 25 ersten Statikmischer werden 5 000 g Prepolymer 1 und 336,2 g Butandiol kontinuierlich je Stunde dosiert. Das aus Sta-
 tikmischer 1 austretende Gemisch wird in Statikmischer 2 geführt. Die aus Statikmischer 2 austretende Polymer-
 schmelze wird abgekühlt und 16 Stunden bei 110°C nachgeheizt. Das zerkleinerte Polymer wird zu Spritzgußplatten
 verarbeitet und die Eigenschaften der Spritzgußplatten bestimmt.

Vergleichsbeispiel 1**TPU gleicher Bruttozusammensetzung nach dem Extruderverfahren**

- In die Einspeisetrichter einer üblichen Schneckenmaschine werden 5 000 g Prepolymer 1 und 336,2 g Butandiol
 35 kontinuierlich je Stunde dosiert. Die Temperaturführung der verschiedenen Gehäuse ist wie folgt:

Gehäuse	1	2	3	4	5	6	7	Düse
Temp. in °C	180	200	200	200	200	180	170	180

40

- Der Polymerstrang wird an der Düse abgenommen, durch ein Wasserbad geführt, granuliert und 16 Stunden bei
 110°C nachgeheizt. Aus dem Granulat werden Spritzgußplatten hergestellt, deren Eigenschaften gemessen werden.

45

Eigenschaften

50

Polymer aus Beispiel	Reißfestigkeit [MPa]	Reißdehnung [%]	Erweichungtemp. [°C]	Glastemperatur in [°C]	Härte Shore A
1	62	486	145	-24	86
Vergleich	40	450	120	-26	85

55

Das Beispiel 1 zeigt, daß im Vergleich zum Vergleichsbeispiel die Zugfestigkeit des erfindungsgemäßen TPU deut-

lich erhöht wurde.

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung thermoplastischer Polyurethanelastomere (TPU), worin man ein oder mehrere Isocyanate (A) und eine zerewitinoeffaktive Wasserstoffatome aufweisende Mischung (B) aus
 - 10 1) 1 bis 85 Äquivalent-% (bezogen auf die Isocyanatgruppen in (A)) einer oder mehreren Verbindungen mit im Mittel mindestens 1,8 zerewitinoeffaktiven Wasserstoffatomen und einem Molekulargewicht von 400 bis 10 000,
2) 15 bis 99 Äquivalent-% (bezogen auf die Isocyanatgruppen in (A)) einer oder mehrerer Kettenverlängerungsmittel mit im Mittel mindestens 1,8 zerewitinoeffaktiven Wasserstoffatomen und einem Molekulargewicht von 62 bis 400, sowie gegebenenfalls
15 0 bis 20 Gew.-% (bezogen auf Gesamtmenge an thermoplastischem Polyurethanelastomer) weiterer üblicher Hilfs- und Zusatzstoffe C)
in einem Statikmischer unter Bedingungen homogen vermischt, bei denen keine Reaktion zwischen (A) und (B) eintritt, und danach das Gemisch einem zweiten Statikmischer zuführt, in dem (A) und (B) miteinander reagieren.
 - 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, worin man
 - i) aus zumindest Teilen von (A) und (B) gegebenenfalls in Anwesenheit von zumindest Teilen von (C) ein Vorpolymer herstellt und
25 ii) dieses Vorpolymer zusammen mit den restlichen Ausgangsstoffen (A), (B) und (C) in dem ersten Statikmischer mischt und danach in dem zweiten Statikmischer umsetzt.
 3. Verfahren nach Anspruch 1, in dem das thermoplastische Polyurethanelastomer zusätzlich kontinuierlich entgast und in einen Strang umgeformt wird.
 - 30 4. Thermoplastische Polyurethanelastomere hergestellt nach Anspruch 1.
 5. Verwendung der thermoplastischen Polyurethanelastomere gemäß Anspruch 4 zur Herstellung von Formkörpern.

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 96108407.6
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 6)
A	<u>EP - A - 0 097 899</u> (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) * Ansprüche; Seite 11, Zeilen 12-15 * ---	1, 3-5	C 08 G 18/08 C 08 G 18/65
A	<u>EP - A - 0 519 734</u> (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC.) * Ansprüche * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 6)
			C 08 G 18/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 30-08-1996	Prüfer WEIGERSTORFER
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPA Form 1503 01 82